

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3272119号  
(P3272119)

(45) 発行日 平成14年4月8日 (2002.4.8)

(24) 登録日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 39/02

C 0 1 B 39/02

C 0 4 B 41/85

C 0 4 B 41/85

C

請求項の数1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-254256

(22) 出願日 平成5年10月12日 (1993.10.12)

(65) 公開番号 特開平7-109116

(43) 公開日 平成7年4月25日 (1995.4.25)

審査請求日 平成9年9月16日 (1997.9.16)

(73) 特許権者 000213297

中部電力株式会社

愛知県名古屋市東区東新町1番地

(73) 特許権者 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 佐治 明

愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番

地の1 中部電力株式会社 電力技術研

究所内

(74) 代理人 100059096

弁理士 名嶋 明郎 (外2名)

審査官 ▲高崎▼ 久子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼオライト結晶膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合剤としての水ガラスまたはシリカゾルの溶液にゼオライト結晶を懸濁させたスラリーを、アルミナ基板に含浸させた後、該基板を洗浄・乾燥することによってアルミナ基板の細孔内及び表面にゼオライト結晶を付着させ、このアルミナ基板をゼオライト前駆体を含む反応液中に浸漬して水熱合成を行うことにより、上記ゼオライト結晶を成長させて結晶膜を得ることを特徴とするゼオライト結晶膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、モレキュラーシーブ等として使用されるゼオライト結晶膜を、アルミナ基板の細孔内及び表面に効率よく形成することができるゼオライト結晶膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ゼオライト結晶膜の製造方法としては、米国特許第5100596号に示されるように、ゼオライト前駆体を含む反応液中に非多孔質体を入れてゼオライト結晶を析出させ、得られたゼオライト結晶膜を非多孔質体から剥離する方法が知られている。しかしこの方法により得られたゼオライト結晶膜は機械的強度が非常に低く、薄膜化に限界があるためにモレキュラーシーブ等として使用するうえで満足できない点がある。

【0003】 そこで本発明者等は、多孔質のアルミナ基板の細孔内及び表面にゼオライト結晶膜を生成させる方法を開発し、既に特願平4-59179号として特許出願済みである。この方法はアルミナ基板をゼオライト前駆体を含む反応液中に浸漬して水熱合成を繰り返す方法であり、アルミナ基板が担体となるので機械的強度の優れた

ゼオライト結晶膜を得ることができる。

【0004】しかし、この方法においては反応終了まで基板上に付着して結晶成長していく結晶核は少量であるため、成膜するためには反応液をある過飽和度以上とすることによって結晶核生成を促すとともに、水熱合成反応を繰り返す必要がある。その結果、図4に示すように反応液中に大量のゼオライト粉末が副生されてしまい、ゼオライト前駆体のうち結晶膜となる比率は極めて低いうえ、製造工程が煩雑化するという問題があった。また、過飽和度を大きくして結晶核生成を過度に促すと結晶成長が抑制される結果、結晶粒界が多くなるために緻密な結晶膜とはなりにくいという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した従来の問題点を解決して、アルミナ基板の細孔内及び表面に、1回の水熱合成反応によっても緻密なゼオライト結晶膜を生成することができ、しかもゼオライト粉末の副生量を大幅に減少させることができるゼオライト結晶膜の製造方法を提供するためになされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するためになされた本発明のゼオライト結晶膜の製造方法は、結合剤としての水ガラスまたはシリカゾルの溶液にゼオライト結晶を懸濁させたスラリーを、アルミナ基板に含浸させた後、該基板を洗浄・乾燥することによってアルミナ基板の細孔内及び表面にゼオライト結晶を付着させ、このアルミナ基板をゼオライト前駆体を含む反応液中に浸漬して水熱合成を行うことにより、上記ゼオライト結晶を成長させて結晶膜を得ることを特徴とするものである。

【0007】

【作用】本発明によれば、結合剤としての水ガラスまたはシリカゾルの水溶液にゼオライト結晶を懸濁させたスラリーをアルミナ基板に含浸させた後、アルミナ基板を洗浄・乾燥することによって基板の細孔内及び表面に予めゼオライト結晶を付着させ、その後この基板をゼオライト前駆体を含む反応液中に浸漬して水熱合成を行うので、付着させたゼオライト結晶を核としてゼオライト結晶を成長させることができる。このように本発明によれば、基板に予めゼオライト結晶を付着させてあるので反応液の過飽和度を小さくし、結晶核生成を抑制しつつ成膜を行うことができ、ゼオライト粉末の副生量を大幅に減少させることができる。それと同時に、1回の反応によっても緻密な結晶膜を得ることができ、製造工程の簡素化と効率化が可能となる。また、反応液の過飽和度を小さくできるので、基板に付着させたゼオライト結晶を核として結晶成長が促進される結果、本発明によって製造された結晶膜は従来法によるものと比べて結晶粒界の少ないより緻密な結晶膜となる。本発明の工程を図3に示した。

【0008】

【実施例】以下に本発明を図1のフローシートを参照しつつ実施例とともに更に詳細に説明する。まず結合剤として水ガラスやシリカゾルの水溶液にゼオライト結晶を混合してスラリーを作成する。実施例の場合には、50%の水ガラス水溶液中に粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ のゼオライト結晶を重量比で2.5%混合し、懸濁させる。ここで結合剤として水ガラスまたはシリカゾルを使用するのは、結合剤から溶出する $\text{SiO}_2$ 分がアルミナ基板に付着させたゼオライト結晶の結晶成長を促進するためである。

【0009】次にこのスラリーを好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3$  90重量%以上で細孔を有するアルミナ基板に含浸させ、基板を洗浄・乾燥することによってアルミナ基板の細孔内及び表面にゼオライト結晶を付着させる。ここでアルミナ基板を使用したのは、アルミナとゼオライト結晶との原子間距離が類似しているために強固で剥離しにくいゼオライト結晶膜が得られるためである。また、 $\text{CaO}$ 等の不純物が10%以上となると、基板を構成する原子とゼオライト結晶を構成する原子との原子間距離が異なり、両者間の結合強度が低下するため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  90重量%以上のアルミナ基板を使用することが好ましい。

【0010】本発明においては、アルミナ基板の細孔の内部に1個のゼオライト結晶を付着させることが理想的である。このためには、基板の細孔径は付着させるゼオライト結晶の0.5～2倍程度であることが望ましく、ゼオライト結晶径が一般的なゼオライト合成法による結晶径である $0.1\sim 5\mu\text{m}$ である場合、基板の細孔径は $0.1\sim 3\mu\text{m}$ が好ましいこととなる。

【0011】実施例では、平均細孔径が $1\sim 2\mu\text{m}$ の99.9%アルミナからなるフィルターを基板として使用し、このアルミナ基板を前記したスラリー中に1分間浸漬した後引上げ、水流によって表面に付着しているゼオライト結晶を洗い流し、例えば $110^\circ\text{C}$ で4時間乾燥させる。このようにして得られた前処理基板の細孔内及び表面には、図3の上段に模式的に示すようにゼオライト結晶が結合剤を介して付着することとなる。

【0012】次に、この前処理されたアルミナ基板をゼオライト前駆体を含む反応液中に浸漬して水熱合成を行う。ここでゼオライト前駆体とは、 $\text{SiO}_4$ 四面体、 $\text{AlO}_4$ 四面体及びそれらが環状等に連結したものをいう。またこの反応液としては、例えば珪酸ナトリウムまたは水ガラス、硫酸アルミニウムまたは水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウム、 $\text{NaCl}$ 、水およびテンプレートの混合液を使用することができる。そして、A型ゼオライト膜を形成する際は $70\sim 90^\circ\text{C}$ で15分～12時間程度、ZSM-5ゼオライト膜を形成する際は $160\sim 200^\circ\text{C}$ で24～72時間程度、オートクレープ中で保持する。その結果、アルミナ基板の細孔内及び表面に付着しているゼオライト結晶を核としてゼオライト結晶が成長し、1回の水熱合成反応によっても強固で緻密なゼオライト結晶膜を得ることが

できる。

【0013】図1に示すように、その後基板は洗浄・乾燥されてゼオライト結晶膜が表面及び細孔内に生成された基板を得ることができる。一方、反応液は固液分離され、液体部分は洗浄水とともに酸により中和されて廃棄される。また固形分であるゼオライト粉末は洗浄・乾燥されたうえで最初の工程に返送され、基板の前処理用のスラリーの原料となる。前記したように、本発明においては予め基板に付着させたゼオライト結晶を核としてゼオライト結晶を成長させるので、反応液の過飽和度を小さくすることができ、結晶核生成を抑制しつつ成膜を行わせることが可能である。このためにゼオライト粉末の副生量を先願発明の1/10程度に減少させることができる。

【0014】以上に説明した図1のフローの実施例では、水熱合成により生じたゼオライト粉末と反応液とを固液分離してゼオライト粉末のみを最初の工程に返送していたが、図2に示す第2の実施例では、水熱合成により生じたゼオライト粉末と反応液とをそのまま最初の工程に返送し、ここに結合剤を添加することにより前処理用のスラリーを作成する。このために製造工程をより簡素化することができるが、その他の点については図1の実施例と同様である。

#### 【0015】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のゼオライト結晶膜の製造方法によれば、予めアルミナ基板に付着させたゼオライト結晶を核としてゼオライト結晶を成長させるので、アルミナ基板の細孔内及び表面に1回の水熱合成反応によっても緻密なゼオライト結晶膜を生成することができ、製造工程の簡素化を図ることができる。しかも本発明の方法によれば、ゼオライト粉末の副生量を大幅に減少させることができる利点がある。このためにアルミナ基板の細孔が結晶粒界の少ない緻密なゼオライト結晶体により覆われた強度の大きい製品を製造することができ、モレキュラーシーブ等として使用するに適したゼオライト結晶膜が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

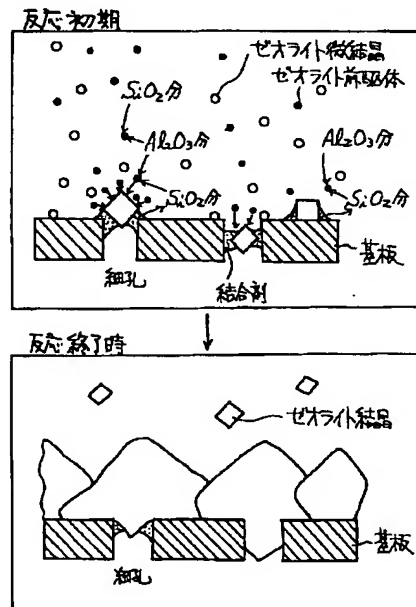
【図1】本発明の第1の実施例を示すフローシートである。

【図2】本発明の第2の実施例を示すフローシートである。

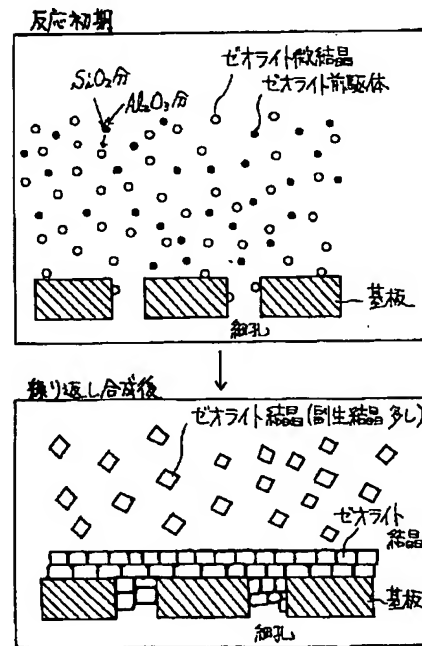
【図3】本発明のゼオライト結晶膜の製造工程を説明する模式図である。

【図4】先願のゼオライト結晶膜の製造工程を説明する模式図である。

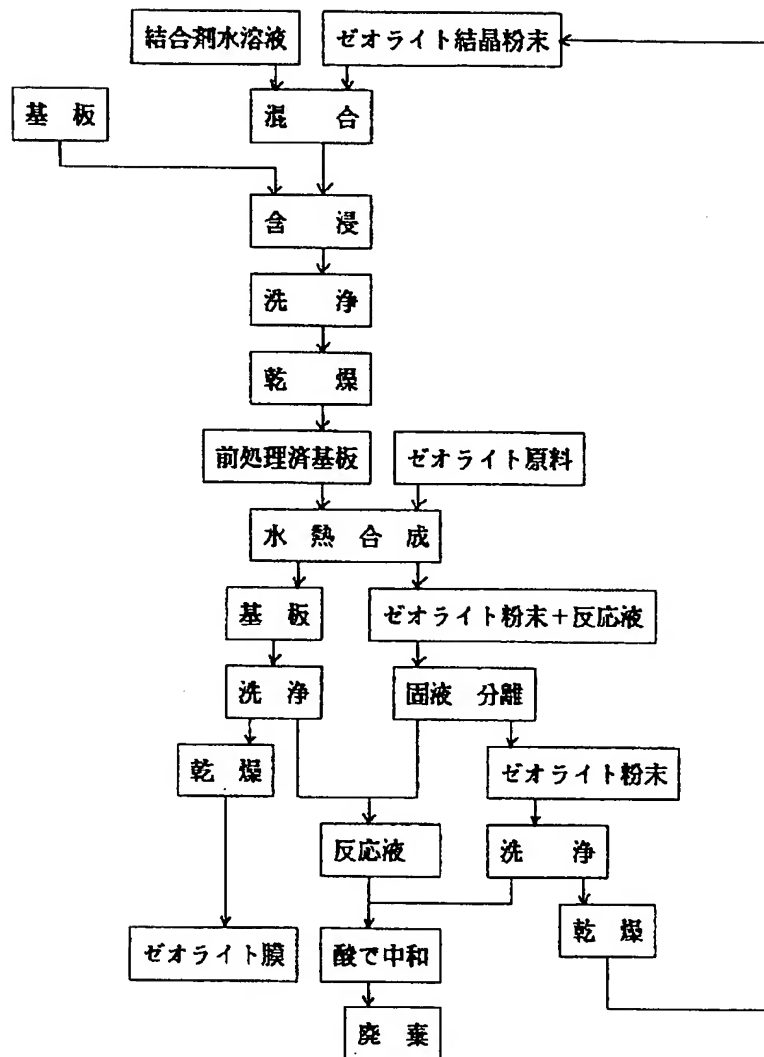
【図3】



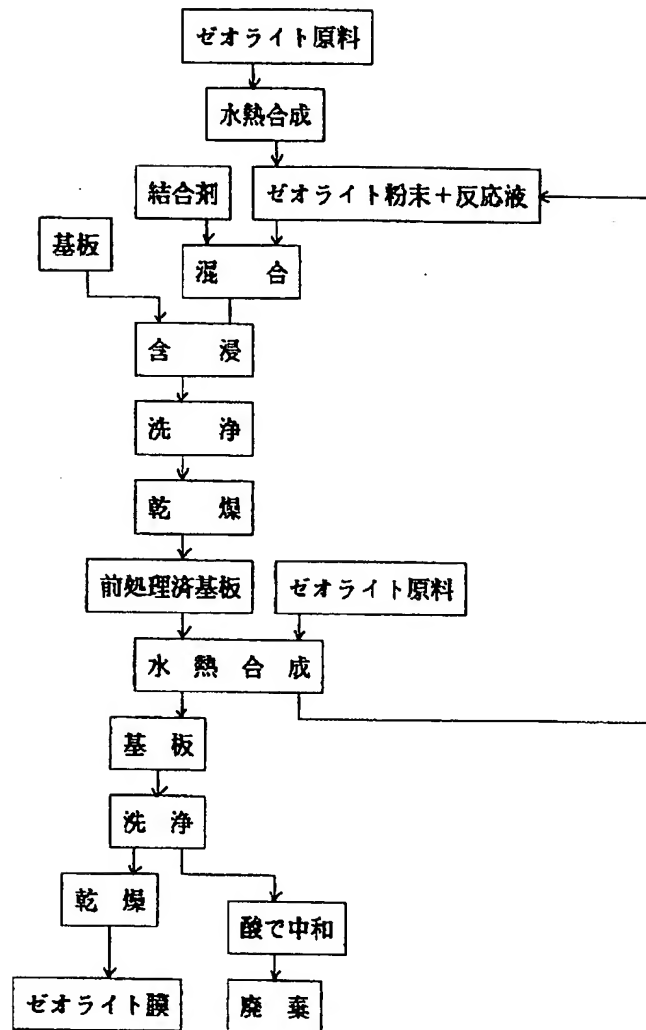
【図4】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 野田 英智  
愛知県名古屋市長区大高町字北関山20番  
地の1 中部電力株式会社 電力技術研  
究所内  
(72)発明者 橋本 健治  
京都府綴喜郡田辺町大字田辺小字蕪木22  
番地の17  
(72)発明者 増田 隆夫  
京都府京都市北区大宮開町6番2号 コ  
ートハウス205号室

(72)発明者 池田 裕一  
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号  
日本碍子株式会社内

(56)参考文献 特開 平5-105420 (JP, A)  
特開 昭63-105420 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)  
C01B 39/00 - 39/54